

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift
11 DE 40 18 637 A 1

21 Aktenzeichen: P 40 18 637.7
22 Anmeldetag: 11. 6. 90
43 Offenlegungstag: 17. 1. 91

51 Int. Cl. 5:
C 05 G 1/00

C 05 D 7/00
C 05 D 5/00
C 05 D 9/00
C 05 F 7/02
B 01 J 2/00

DE 4018637 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
12.06.89 DD WP C 05 D/329472

71 Anmelder:
VEB Kombinat Kali; VEB Kalibetrieb »Südharz«,
O-5400 Sondershausen, DE; VEB Vereinigte
Futtermittelwerke Taucha, O-7127 Taucha, DE

72 Erfinder:

Krauke, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Schröder, Uwe,
Dipl.-Ing.; Kahle, Klaus, Dr.-Ing., O-5400
Sondershausen, DE; Nürnberger, Christian,
Dipl.-Chem.; Uhlig, Horst; Beyer, Joachim,
Dipl.-Chem., O-7127 Taucha, DE; Hering, Dieter,
Dr.rer.nat., O-7025 Leipzig, DE

54 Verfahren zur Herstellung eines granulierten, nichtstaubenden Erdalkalidüngers

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von granulierten Erdalkalidüngemitteln.
Ziel und Aufgabe der Erfindung besteht darin, aus pulverförmigen Gemischen und Erdalkalien wie Magnesium- und Calciumcarbonat sowie Magnesiumoxid einen Walddünger mit hohen Gebrauchswerteigenschaften herzustellen.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das pulverförmige Gemisch aus Erdalkalien mit $MgSO_4$ - und/oder $MgCl_2$ -Lösung und/oder Sulfitablauge nach einem bekannten zweistufigen Granuliertverfahren in eine Mischer-/Trommelkombination zu Granalien geformt wird, während des Abrollvorganges die Granalien gepudert und anschließend über ein Sieb geleitet werden.

DE 4018637 A1

Beschreibung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granulierten Erdalkalidüngern mit einstellbarer definierter Korngröße und Kornfestigkeit aus pulverförmigen Gemischen von Erdalkalien, insbesondere von Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat, MgO und MgSO_4 - oder MgCl_2 -Lösung und Sulfitablauge, um die Qualitätsmerkmale dieser Düngemittel, insbesondere Körnung, Staub- und Streuverhalten, zu verbessern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In den letzten Jahren sind durch Schadstoffe in der Luft, den sogenannten sauren Regen, neuartige Waldschäden in großen Dimensionen aufgetreten. Um diesem Waldsterben etwas entgegenwirken zu können, sind verschiedene Kalk- und Magnesiadünger entwickelt worden. Damit ist zunächst beabsichtigt, wenigstens soviel Calcium und Magnesium in die Bodenlösung zu bringen, daß die notwendige Versorgung der Bäume mit diesen Nährelementen sichergestellt ist. Die auf dieser Stoffbasis entwickelten Walddünger liegen zumeist in pulverförmiger Form vor bzw. werden durch Zerkleinerung von Kalk, Dolomiten oder dolomitischen Mergel, denen Zusatzstoffe untergemischt werden, gewonnen (DD-PS 2 33 554, DD-PS 1 33 385, DD-PS 1 48 512, DD-PS 2 14 844).

Nach Deninger (Landtechnik/12/1986/, S. 526—533) und Fiedler (Forst und Holz 16 /1988/, S. 398—400) haben diese Düngemittel bei der angewandten Applikationstechnik mit Pendel- und Scheibenstreuern, Verladetechnik und Hubschraubereinsatz verschiedene Nachteile, wie unzumutbare Staubbelastung, unzureichende Streubreite und Verteilgenauigkeit. Bei durch Zerkleinerung gewonnenem Walddünger besteht durch die Grobkörnigkeit, Härte und scharfe Kanten des Düngers bei der Ausbringung die Gefahr, daß in größerem Umfang Trieb- und Rindenschäden auftreten. Die ausgeführten Nachteile können durch die Herstellung eines granulierten Walddüngers beseitigt werden.

Das bekannte Verfahren der Preßgranulierung, das vorzugsweise bei Verpressen von druckplastisch verformbaren Material, wie verschiedene Salze angewendet wird, kann bei der Verpressung von erdalkalihaltigen Stoffen nicht angewendet werden. Es verbleibt das Verfahren der Aufbaugranulierung. In einer Vielzahl von Patentschriften, wie DE-AS 21 18 231, DE-AS 17 92 014, DE-OS 32 28 467, DE-AS 15 92 724, DE-OS 29 06 188, DE-OS 20 07 809, DE-OS 17 67 719, DE-AS 21 18 231 werden Verfahren und Vorrichtungen zum Granulieren beschrieben, die den separaten bzw. kombinierten Einsatz von Zwangsmischern, Granuliertrommeln, Granulierteller mit einer Vielzahl von tangierenden Detaillösungen für die verschiedensten Stoffgruppen beschreibt, ohne daß hieraus allgemeingültige Richtlinien zur Granulierung von erdalkalihaltigen Stoffen abgeleitet werden können.

Ein Nachteil der beschriebenen Granulierverfahren ist (Schubert, Aufbereitung mineralischer Rohstoffe, Bd. III/1983/ S. 192), daß die Festigkeit der grünen Granalien oder Pellets für Transport und nachfolgende Verwendung nicht ausreicht und sich beim Trocknen sogar noch vermindern kann, so daß eine spezielle Verfahrensstufe zur Granalienhärtung, die im Extremfall bis zum Sintern führen kann, im Normalfall unabdingbar ist. Die Verfahrensstufe zur Granalienhärtung führt zu erheblichen Kostenbelastungen und limitiert die Herstellung eines granulierten Walddüngers.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, aus pulverförmigen Gemischen von Erdalkalien, insbesondere Magnesium- und Calciumcarbonat und MgO einen granulierten Walddünger mit hohen Gebrauchswerteigenschaften, insbesondere hinsichtlich definierten Körnungsband, Granulatfestigkeit und Staubverhalten herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auch ohne eine spezielle Verfahrensstufe zur Granalienhärtung nichtstaubende, granuliert Düngemittel in begrenztem definiertem Körnungsband herzustellen. Es wurde gefunden, daß pulverförmige Gemische von Erdalkalien, insbesondere Magnesium- und Calciumcarbonat und MgO aufgrund ihrer Feinheit bei Zusatz einer Magnesiumsalzlösung, wie Magnesiumchlorid- oder -sulfatlösung und/oder Sulfitablauge als Granulierflüssigkeit, bei Anwendung der dem Stand der Technik entsprechenden Granulierteknik, wie beispielsweise Mischer-/Trommelkombination durch die hervorgerufenen Wurf-, Fall- und Rollbewegungen die Granalien bilden.

Erfindungsgemäß ist ein Molverhältnis von freiem MgO : MgCl_2 von $\geq 2 : 1$ bis $12 : 1$ einzuhalten. Die für den Granulierprozeß notwendigen Flüssigkeitsmenge beträgt 10—15%, vorzugsweise 12%. Etwa die Hälfte der Flüssigkeit wird während des Granulierungsvorganges chemisch gebunden, so daß nach Abschluß der Granulierung die Granulatfeuchte im Bereich zwischen 5—7,5% liegt. Die für die Härtung erforderlichen Feststoffbrücken, die sich durch das Auskristallisieren gelöster Stoffe gebildet haben, können erfindungsgemäß verstärkt werden, wenn während des Rollvorganges der Granalien zusätzlich diese mit bis zu 10% pulverförmigen Ausgangsprodukt oder Klassierfeinen gepudert werden, dadurch wird eine weitere Absenkung der Granalienfeuchte um 1—2% erreicht. Durch die Rollbewegung der Granulatkörner gelangt der Feuchtigkeitsanteil der Granulatkerne an die Außenfläche der Granalien und führt durch diesen Zentrifugaleffekt sowohl zu einer mechanischen Innentrocknung der Granulate als auch zu einer verstärkten Pulveraufnahmefähigkeit an der Kornfläche.

Durch den Zusatz von Sulfitablaue anstelle von Magnesiumsalzlösungen kann eine weitere Qualitätsverbesserung der Granalien, insbesondere hinsichtlich der Erhöhung der Einzelgranalienfestigkeit von 20 auf 25 N pro mm-Granalie erreicht werden. Erfindungsgemäß werden während des Granuliertvorganges auf eine Tonne granuliertem Erdalkalidünger gerechnet, 200–250 l Sulfitablaue (Feststoffgehalt 40–50 Ma-%) zugegeben.

Eine der eigentlichen Granulatformung nachgeschaltete Siebverdichtung bewirkt eine weitere Absenkung der Granalienfeuchte um 1,5%, so daß nach der Granulierung die grünen Pellets, die vorzugsweise im Körnungsband 1,0–6,3 mm anfallen, eine Restfeuchte der äußeren Hülle von 2,0–4,0% aufweisen und schon für den Transport, Lagerung und Ausbringen eine ausreichende Festigkeit besitzen.

Erfindungsgemäß wird zu diesem Zweck ein Sieb mit einer Neigung von 5–15 Grad und einem Energieeintrag von 2,6 kW/m² Siebfläche angewendet.

Durch diese Verdichtungseffekte, kombiniert mit einer Bepuderung und Zusatz von Sulfitablaue kann praktisch auf einen Nachhärtungsprozeß verzichtet werden.

Im folgenden Ausführungsbeispiel wird die erfindungsgemäße Lösung näher erläutert:

Ausführungsbeispiel 1

1000 kg eines pulverförmigen Ausgangsgemisches, das aus 93% Dolomit und 7% MgO (kaustischer Magnesia) besteht, werden durch Zusatz von 160 l Magnesiumchloridlösung ($\rho_L = 1,30 \text{ g/cm}^3$) in einem Intensivmischer zu einer bildsamen Masse mit einem Feuchtegehalt von 11,6% aufgearbeitet. Durch kontinuierliche Zugabe von 100 kg pulverförmigen Ausgangsgemisches zur bildsamen Masse wird in einem zweiten Mischaggregat ein Vorgranulat hergestellt und einer Granuliertrommel zugeführt. In der Granuliertrommel erfolgt durch kontinuierliche Verdüsung von 15 l Magnesiumchloridlösung bei gleichzeitiger Bepuderung mit 130 kg des Ausgangsgemisches die Granulatformung (Rundung, Kornvergrößerung und Reduzierung der Granalienfeuchte durch Rollbewegung und Bepuderung). Es stellt sich eine mittlere Granulierfeuchte von 5,0% ein, 52,3% des Gesamtwassers werden chemisch gebunden, der Trommelauslauf wird auf ein flach geneigtes (10 Grad) Doppeldecksieb bei einem Energieeintrag von 2,0 kW/m² Siebfläche gegeben.

Dadurch erfolgt eine weitere intensive Verdichtung der Granalien, die mit einer Absenkung der Granalienfeuchte, insbesondere an der Granalienoberfläche von durchschnittlich 5,0% auf 3,0% verbunden ist und aus der Anlagerung des pulverförmigen Ausgangsgemisches resultiert (Überschuß an Bepuderungsmasse aus der Granuliertrommel).

Der Granuliertprozeß wird durch die Vorgranuliertstufe und die gezielte Lösungszugabe und Bepuderung mit dem pulverförmigen Ausgangsgemisch in der Trommel so eingestellt, daß die Granalien im Körnungsband vorzugsweise zwischen 1,0 und 6,3 mm anfallen und das Überkorn (Siebschnitt 6,3 mm) eng begrenzt wird.

Das Klassierfeine (Siebschnitt 1,25 mm : 4,5%) wird abgetrennt und in die Granuliertrommel zurückgeführt.

Das erfindungsgemäß hergestellte Granulat (1393 kg) weist im Vergleich zum pulverförmigen Ausgangsgemisch folgende Qualitätsparameter auf:

	pulverförmiges Ausgangsgemisch	erfindungsgemäßes Verfahren
Körnung	97% < 0,315 mm	1,0–6,3 mm davon < 1,0 mm = 1,5% > 6,3 mm = 4,5%
Staubverhalten (visuelle Einschätzung)	stark staubend	nicht staubend
Einzelgranalienfestigkeit (Granalie mit 2,0 mm Ø)	—	21 N

Ausführungsbeispiel 2

1000 kg eines pulverförmigen Ausgangsgemisches, das 83,7% Kalksteinmehl, 7,4% $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ und 8,9% MgO enthält, werden durch Zusatz von 165 l Magnesiumsulfatlösung ($\rho_L = 1,28 \text{ g/cm}^3$) in einem Intensivmischer zu einer bildsamen Masse geformt und analog Ausführungsbeispiel 1 weiterverarbeitet. Folgende Kennwerte wurden erreicht:

	Feuchte der bildsamen Masse	13,2%
	mittlere Granalienfeuchte	6,4%
	Anteil chemisch gebundenes Wasser	46,1
	Feuchte an der Granalienoberfläche nach Siebverdichtung und Bepuderung	3,9%
5	Qualitätsparameter Granulat:	
	Körnung	1,0—6,3 mm
		davon
		< 1,0 mm = 1,5%
10		> 6,3 mm = 4,5%
	Staubverhalten	nichtstaubend
	Einzelgranalienfeuchtigkeit	20 N

15 Ausführungsbeispiel 3

1000 kg eines pulverförmigen Ausgangsgemisches, das aus 93% Dolomit und 7% MgO (kaustische Magnesia) besteht, werden durch Zusatz von 240 l Sulfitablauge (Dicklauge mit 50% Feststoffgehalt) in einem Intensivmischer (Verfahren analog Ausführungsbeispiel 1) zu einer bildsamen Masse mit einem Feuchtegehalt von 15,0% aufgearbeitet.

Durch kontinuierliche Zugabe von 200 kg pulverförmiges Ausgangsgemisches zur bildsamen Masse wird in einem zweiten Mischaggregat ein Vorgranulat hergestellt und einer Granuliertrommel zugeführt. In der Granuliertrommel erfolgt durch kontinuierliche Zugabe von 20 l Sulfitablauge mit einem Feststoffgehalt von 15% und bei gleichzeitiger Zugabe von 200 kg des pulverförmigen Ausgangsgemisches die Granulatformung zu plastischen Granalien, die auf dem Doppeldecksieb weiter verdichtet werden.

Durch Ablagerung des pulverförmigen Ausgangsgemisches, das aus dem Überschuß an Bepuderungsmasse aus der Granuliertrommel resultiert, werden die Granalien auf dem Sieb soweit verfestigt und an der Oberfläche stabilisiert, so daß sie transportiert werden können und kein festes Zusammenbacken auftritt. Das Körnungsband liegt analog Ausführungsbeispiel 1 vorzugsweise zwischen 1,0 und 6,3 mm, die Rückführrate an Klassierfeinem ist gleich.

Durch Lagerung wird eine Nachhärtung erzielt. Folgende Kennwerte werden erreicht:

	Mittlere Granalienfeuchte	9,7%
	Feuchte an der Granalienoberfläche nach Siebverdichtung und Bepuderung	6,4%
35	Qualitätsparameter Granulat:	
	Einzelgranalienfestigkeit nach	
	24 Stunden Lagerung	13,9 N
	48 Stunden Lagerung	25,0 N
40	Anteil chemisch gebundenes Wasser nach 48 Stunden Lagerung	23,0%
	Restfeuchte nach 48 Stunden Lagerung	7,5%
	Körnungsband	1,0—6,3 mm
	Stauverhalten	nichtstaubend

Bei Lagerungstests unter Belastung (bis 390 g/cm²) tritt kein festes Zusammenbacken der Granalien ein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines nichtstaubenden, granulierten Erdalkalidüngers im Körnungsbereich 1,0—6,3 mm, **dadurch gekennzeichnet**, daß das pulverförmige Gemisch aus Erdalkalien, beispielsweise Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat und MgO bei Zusatz einer Magnesiumsalzlösung, wie Magnesiumchlorid und/oder Magnesiumsulfatlösung bei einem Molverhältnis von freiem MgO zu MgCl₂ und/oder MgSO₄ von 2 : 1 bis 12 : 1 und/oder 200—250 l Sulfitablauge pro 1 t Erdalkalidünger nach einem bekannten 2stufigen Granuliertrommelverfahren, zum Beispiel in einer Misch-/Trommelkombination durch Wurf-, Fall- und Rollbewegungen zu Granalien geformt wird und während des Abrollvorganges in der Trommel im letzten Drittel eine Bepuderung der gebildeten Granalien mit 10—20% pulverförmigen Ausgangsgemisch erfolgt und anschließend die gebildeten Granalien einer Vibrationsverdichtung auf einem Sieb bei einer Neigung von 5—15° und einem Energieeintrag von 1,0—2,0 kW/m² Siebfläche ausgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Sulfitablauge bei einem Feststoffgehalt von 40—50% Masseanteil und einer Dichte zwischen 1,2—1,26 g/cm³ eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Energieeintrag bei der Vibrationsverdichtung im Bereich zwischen 1,0 bis 2,0 kW/m² Siebfläche auf das Sieb durch einen bedarfsweise einschaltbaren Vibrator, der stufenlos regelbar ist, erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß das zur Vibrationsverdichtung eingesetzte Sieb gleichzeitig zur Abklassierung des nicht granulierten Produktes eingesetzt wird und diese Klassierfeine zur Bepuderung der Granalien zurückgeführt wird.